

SEARCH:

Submit Query

[GO TO ADVANCED SEARCH](#)


LOGGED IN AS:

- JASON LEE DE FRANCESCO
- [Logout](#)

- [HOME](#)
- [SEARCH PATENTS](#)
- [CHEMICAL SEARCH](#)
- [DATA SERVICES](#)
- [HELP](#)

- [My Account](#)
- [My Portfolios](#)
- [My Alerts](#)
- [My Saved Searches](#)
- [Invite a Friend](#)

#### Portfolio:

Add to portfolio Choose  or add to a new portfolio, named

Go

Title:

### SYNTHESIS OF SILICONE-POLYETHER/ALKYL COPOLYMER

Document Type and Number:

Japanese Patent JP05222200

Kind Code:

A

Abstract:

PURPOSE: To enhance the stability of a W/O type emulsion by reacting a specific hydrogenated silicone fluid and an  $\alpha$ -olefin and reacting the reaction product with an allyl polyether and an  $\alpha$ -olefin.

Inventors:

Raleigh, William J.

Thimineur, Raymond J.

Application Number:

JP1992000263959

Publication Date:

08/31/1993

Filing Date:

10/02/1992

Referenced by:

[View patents that cite this patent](#)

Export Citation:

[Click for automatic bibliography generation](#)

Assignee:

GENERAL ELECTRIC CO

International Classes:

(IPC1-7): C08G77/46; //A61K7/32; B01J13/00

[Construction Claims](#)

Experts in preparation, analysis, negotiation of construction claims



[Want To Patent An Idea?](#)

Take The Next Step Now. Marketing, Patent & Prototype Help. Free Info!

Ads by Google

COPYRIGHT: (C)1993,JPO

Copyright 2004-2009 FreePatentsOnline.com. All rights reserved. [Privacy Policy & Terms of Use](#).

- [Home](#)
- [Search Patents](#)
- [Data Services](#)
- [Help](#)
- [Contact us](#)
- [Advertise on this Site](#)

D4

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-222200

(43)公開日 平成5年(1993)8月31日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 77/46	NUL	8319-4 J		
B 0 1 J 13/00		A 7310-4 G		
// A 6 1 K 7/32		7252-4 C		

審査請求 未請求 請求項の数10(全 9 頁)

(21)出願番号	特願平4-263959	(71)出願人	390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニ GENERAL ELECTRIC CO MPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ クタディ、リバーロード、1番
(22)出願日	平成4年(1992)10月2日	(72)発明者	ウィリアム・ジョン・ローリィ アメリカ合衆国、ニューヨーク州、レンセ ラー、グレン・ストリート、10番
(31)優先権主張番号	7 7 4 4 4 4	(72)発明者	レイモンド・ジョセフ・シミニュア アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スコテ ィア、ウィロウ・レーン、162番
(32)優先日	1991年10月10日	(74)代理人	弁理士 生沼 徳二
(33)優先権主張国	米国(US)		

(54)【発明の名称】 シリコーン-ポリエーテル/アルキル共重合体の合成

(57)【要約】

【目的】 安定化されたW/O型(油水中)エマルジョンを形成し得る乳化剤、並びに、該乳化剤、油相及び不連続相(水相)から構成された安定なW/O型エマルジョンを提供する。該エマルジョンは例えば制汗剤(antiperspirant)等の化粧品類である。

【構成】 主鎖がポリ(メチル)シロキサンから成るとともにポリエーテル鎖及びアルキル鎖を側鎖として有するシリコーン-ポリエーテル/アルキル共重合体を、乳化剤として使用する。該共重合体の末端はトリメチルシロキシ単位で停止し、又、その主鎖のケイ素の各々には、メチル基と、上記ポリエーテル側鎖或いはアルキル側鎖とが結合している。これらの側鎖の各々の本数は、夫々、約1~29であって、両者の合計本数(=主鎖ケイ素の個数)は約2~30である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

 $MD^* \cdot D'' \cdot M$ 

〔式中、Mはトリメチルシロキシ末端停止単位であり、 $D^*$ は一般式  $(CH_3)_3SiO_{1/2}$  (ただし、 $R^*$ は6～30個の炭素原子を有するアルキル基である)によって表わされるアルキルシロキシ単位であり、 $D''$ は一般式  $(CH_3)_2SiO_{1/2}$  (ただし、 $R''$ は式  $-(R^*)$ 、 $-(OR^*)$ 、 $-OR^*$ によって表わされるポリオキシアルキレンエーテル残基であって、この式中における各々の $R^*$ は2～6個の炭素原子を有するアルキレン基であり、 $R''$ は2～20個の炭素原子を有するアルキレン基であり、 $R^*$ は水素原子または1～約12個の炭素原子を有する炭化水素基であり、nは約5～約\*

 $MD \cdot M$ 

〔式中、Mはトリメチルシロキシ単位であり、Dはメチルヒドロシロキシ単位であり、そしてqは約2～約30の値を有する)によって表わされる水素化シリコン流※

 $MD_{a-f}, D^*, M$ 

〔式中、M、Dおよびqは前記に定義された通りであり、 $D^*$ は式  $CH_3(R^*)SiO$  (ただし、 $R^*$ は約6～約30個の炭素原子を有するアルキル基である)によって表わされるアルキルメチルシロキシ単位であり、そして★

 $MD_{a-f}, D^*, D'', M$ 

〔式中、M、D、 $D^*$ 、qおよびfは前記に定義された通りであり、 $D''$ は一般式  $(CH_3)_2SiO_{1/2}$  (ただし、 $R''$ は式  $-(R^*)$ 、 $-(OR^*)$ 、 $-OR^*$ によって表わされるポリオキシアルキレンエーテル残基であって、この式中における各々の $R^*$ は2～6個の炭素原子を有するアルキレン基であり、 $R''$ は2～20個の炭素原子を有するアルキレン基であり、 $R^*$ は水素原子または1～約12個の炭素原子を有する炭化水素\*

 $MD^* \cdot D'' \cdot M$ 

〔式中、M、 $D^*$ 、 $D''$ およびyは前記に定義された通りであり、そしてxは式1～約29の値を有していてq-yに等しい)によって表わされる化合物を生成させる諸工程から成っていて、前記工程(a)、(b)および(c)はそれぞれの反応を生起させるために有効な少量の触媒の存在下で実施されることを特徴とするシリコーン-ポリエーテル/アルキル基共重合体の製造方法。

【請求項6】 前記αオレフィンが約8～約15個の炭素原子を有し、かつ $R^*$ が約8～約15個の炭素原子を有するアルキル基である請求項5記載の方法。

【請求項7】 qが約15～25の値を有し、xが約1～約20の値を有し、かつyが約1～約20の値を有する請求項5記載の方法。

【請求項8】 (A) 約10～約50重量部の油相、(B) 約40～約80重量部の不連続相、および(C) 請求項1記載のシリコーン-ポリエーテル/アルキル共重合体から成る約1～約15重量部の乳化剤の諸成分から成るこ

\*20の値を有し、かつpは0または1の値を有する)によって表わされるオキシアルキレンシロキシ単位であり、xは1～約29の値を有し、yは1～約29の値を有し、そしてx+yは約2～約30の値を有する]によって表わされかつW/O型の乳化剤として有用なシリコーン-ポリエーテル/アルキル共重合体。

【請求項2】  $R^*$ が約8～約18個の炭素原子を有するアルキル基である請求項1記載の共重合体。

【請求項3】  $R^*$ が10個の炭素原子を有するアルキル基であり、かつ $D^*$ がメチルデシルシロキシ単位である請求項2記載の共重合体。

【請求項4】  $D''$ がメチルポリエトキシシロキシ単位である請求項1記載の共重合体。

【請求項5】 (a) 式

(I)

※動体を、約6～約30個の炭素原子を有するαオレフィンの第1分量と反応させることにより、式

(II)

20★てfは約1～約29の値を有する]によって表わされる化合物を生成させ、

(b) 式(II)の化合物を、2～約12個の炭素原子を有するアリルポリエーテルと反応させることにより、式

(III)

☆素基であり、nは約5～約20の値を有し、かつpは0または1の値を有する)によって表わされるオキシアルキレンシロキシ単位であり、そしてyは1～約29の値を有する]によって表わされる化合物を生成させ、次いで

30 (c) 式(III)の化合物を前記αオレフィンの第2分量と反応させることにより、式

(IV)

とを特徴とするW/O型エマルション。

【請求項9】 前記不連続相(B)が水から成る請求項8記載のW/O型エマルション。

【請求項10】 (D)有効量の効能ある添加剤を追加含有する請求項8記載のW/O型エマルション。

【発明の詳細な説明】

40 【0001】本発明は、新規なポリシロキサ-ポリエーテル共重合体並びに揮発性の水不溶性液体中に水を分散させて成るW/O型エマルション(emulsion)(たとえば、いわゆる乾いた感触の脱出し剤や制汗剤)の安定化を目的とするそれらの用途に関するものである。

【0002】

【産業上の利用分野】当業界においては各種のポリシロキサ-ポリエーテルまたはポリシロキサ-ポリオキシアルキレン共重合体が知られている。これらの共重合体は、ポリウレタンフォームの製造や互いに混和しない液体同士の乳化(たとえば、W/O(water-in-oil))

型、O/W (oil-in-water) 型およびO/O (oil-in-oil) 型エマルジョンの製造)をはじめとする数多くの用途において使用されてきた。

【0003】有機ポリエーテル基を有するポリシロキサン界面活性剤を、エマルジョンの安定化のために使用することは公知である。米国特許第4421656号明細書中には、深井戸掘削用の無固形分逆転エマルジョンの安定化剤として使用されるジオルガノポリシロキサン三元共重合体が開示されている。米国特許第4254878号においては、スティック状の制汗剤組成物を安定化

するためにポリシロキサン界面活性剤が使用されている。米国特許第4218250号においては、かかるポリシロキサン界面活性剤が艶出し剤組成物を安定化するために使用されている。米国特許第4268499号においては、かかる界面活性剤がエマルジョン状の制汗剤組成物を安定化するために使用されている。更にまた、米国特許第4311695号においては、かかる界面活性剤が化粧品用クリームなどの中に使用されている。

【0004】ここで特記しておきたいのは、米国特許第5008103号明細書中に有機ポリエーテル基を含有するポリシロキサン界面活性剤が開示されていることである。しかしながら、本発明のポリシロキサン界面活性剤はW/O型エマルジョン中において鉱油、環状メチルシロキサン流動体などと共に使用した場合に安定性の向上を示す点で異なっている。

【0005】ポリシロキサン界面活性剤は、時にはポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体と呼ばれることがある。しかしながら、これまでのところ、シリコーンエマルジョン（特にW/O型エマルジョン）の安定剤としてのそれらの使用は必ずしも満足すべきものではなかった。その理由は、それらの機能を支配する変数が十分に理解されていなかったことにある。特に、塩類またはその他のイオン性物質を含有するW/O型エマルジョンを安定化することは困難である場合が多い。揮発性液体中に制汗剤を分散させて成るエマルジョンを製造する際に見られる諸問題がその実例である。

【0006】制汗剤組成物は化粧品業界において公知であって、エアゾル剤、ゲル剤、スティック、クリーム、噴霧剤およびローション剤の形態で処方されている。かかる組成物は1種以上のジルコニウム塩および（または）アルミニウム塩から通例成る収斂剤（astringent）を含有しているが、この収斂剤は乾燥した微粉末、アルコール溶液または水溶液のごとき様々な形態で使用される。これら様々な形態のうち、一般に水溶液が収斂剤として最も有効であると考えられている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかるに、水を連続相とする制汗剤組成物（たとえば、収斂剤の水溶液またはO/W型エマルジョン）はあまり望ましいものではない。なぜなら、それは人間の皮膚に塗布した場合に濡れ

た感触を与えると共に、塗布後の乾燥期間中は粘着性を示すことが多いからである。それ故、皮膚に制汗剤を塗布するためにW/O型エマルジョンを使用することが好まれてきた。

【0008】米国特許第4122029号明細書中には、オルガノポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体およびW/O型界面活性剤を含有しかつ広範囲の用途において有用なW/O型組成物が開示されている。塩化アルミニウム水和物のごとき収斂剤の水溶液を揮発性の非水性連続相中に乳化して成る制汗剤として処方された場合、かかる組成物は人間に皮膚に塗布した際に望ましい乾いた感触を与える。

【0009】米国特許第4268499号明細書中には、米国特許第4122029号の組成物よりも優れた効力を有すると言われる組成物が開示されている。この場合の効力は、組成物を被験者の手首に塗布し、そして該組成物が乾燥して白色になるまでの時間を測定することによって評価された。大衆に好まれてきたもう1種のW/O型エマルジョンは、特に家具用として使用される艶出し剤である。長鎖のオキシアルキレン残基（特に長鎖のオキシエチレン残基）を有するオルガノシリコーン界面活性剤を使用した家具用艶出し剤の欠点の1つは、かかる界面活性剤が処理すべき製品の仕上剤と反応する傾向を示すことである。この問題は、特に仕上剤がニトロセルロースラッカーから成る場合に顕著となる。その理由は、グリコールエーテルがニトロセルロース仕上剤に対する優れた溶剤を成すことにある。

【0010】

【課題を解決する為の手段】このたび、制汗剤、毛髪シャンプーおよび（自動車用や家具用の）艶出し剤のごとき製品として使用するための各種のW/O型エマルジョンの製造に際して顕著な改善をもたらす新種のシリコーン-ポリエーテル/アルキル共重合体が見出された。すなわち、鉱油、環状メチルシロキサンおよびその他の油状皮膚軟化剤と共に乳化した場合、本発明のシリコーン-ポリエーテル/アルキル共重合体乳化剤を使用したW/O型エマルジョンは従来のエマルジョンに比べて安定性の顕著な向上を示すのである。

【0011】本発明の一側面に従えば、一般式

MD', D'', M

【式中、Mはトリメチルシロキサン末端停止単位であり、D'は一般式(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>R'SiO<sub>1.2</sub>（ただし、R'は6〜約30個の炭素原子を有するアルキル基である）によって表わされるアルキルシロキサン単位であり、D''は一般式(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>R'SiO<sub>1.2</sub>（ただし、R'は式-(R')、-(OR')、-OR'によって表わされるポリオキシアルキレンエーテル残基であって、この式における各々のR'は2〜6個の炭素原子を有するアルキレン基であり、R'は2〜20個の炭素原子を有するアルキレン基であり、R'は水素原子または1〜約1

2個の炭素原子を有する炭化水素基であり、 $n$ は約5～約20の値を有し、かつ $p$ は0または1の値を有する)によって表わされるオキシアルキレンシロキシ単位であり、 $x$ は1～約29の値を有し、 $y$ は1～約29の値を有し、そして $x+y$ は約2～約30の値を有する]によって表わされかつW/O型の乳化剤として有用なシリコ\*

MD<sub>q</sub>M

(式中、Mはトリメチルシロキシ単位であり、Dはメチルヒドロシロキシ単位であり、そして $q$ は約2～約30の値を有する)によって表わされる水素化シリコーン流※10

MD<sub>q-r</sub>D', M

[式中、M、Dおよび $q$ は前記に定義された通りであり、D'は式CH<sub>3</sub>(R'SiO(ただし、R'は約6～約30個の炭素原子を有するアルキル基である)によって表わされるアルキルメチルシロキシ単位であり、そして★

MD<sub>q-r-v</sub>D', D'', M

[式中、M、D、D'、 $q$ および $f$ は前記に定義された通りであり、D''は一般式(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>R'SiO<sub>1/2</sub>(ただし、R'は式-(R')<sub>2</sub>-(OR')<sub>2</sub>によって表わされるポリオキシアルキレンエーテル残基であって、この式中における各々のR'は2～6個の炭素原子を有するアルキレン基であり、R'は2～20個の炭素原子を有するアルキレン基であり、R'は☆

MD'x D'', M

(式中、M、D'、D''および $y$ は前記に定義された通りであり、そして $x$ は式1～約29の値を有していて $q-y$ に等しい)によって表わされる化合物を生成させる諸工程から成っていて、前記工程(a)、(b)および(c)はそれぞれの反応を生起させるために有効な少量の触媒の存在下で実施されることを特徴とするシリコーン-ポリ

【0013】

【実施例】本発明の新規なシリコーン-ポリエーテル/アルキル共重合体は、ジメチルポリシロキシ基、平均して少なくとも1個の長鎖アルキルメチルシロキシ基、および平均して少なくとも1個のポリオキシアルキレン基を含有するような、長鎖の炭化水素基で変性されたジオルガノポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体である。かかる共重合体は、一般式

MD'x D'', M

によって表わされる。上記式中、Mはトリメチルシロキシ末端停止単位であり、D'は一般式(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>R'SiO<sub>1/2</sub>(ただし、R'は6～約30個の炭素原子を有するアルキル基である)によって表わされるアルキルシロキシ単位であり、D''は一般式(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>R'SiO<sub>1/2</sub>(ただし、R'は式-(R')<sub>2</sub>-(OR')<sub>2</sub>によって表わされるポリオキシアルキレンエーテル残基であって、この式中における各々のR'は2～6個の炭素原子を有するアルキレン基であり、R'は2～

\*-シリコーン-ポリエーテル/アルキル共重合体が提供される。【0012】好ましくは、 $x$ は1～約20の値を有し、 $y$ は1～約20の値を有し、かつ $x+y$ は約15～約25の値を有する。最も好ましくは、 $x$ は16に等しく、 $y$ は4に等しく、かつ $x+y$ は20に等しい。本発明の別の側面に従えば、(a)式

(I)

※動体を、約6～約30個の炭素原子を有する $\alpha$ オレフィンの第1分量と反応させることにより、式

(II)

★ $f$ は約1～約29の値を有する]によって表わされる化合物を生成させ、(b)式(II)の化合物を、2～約12個の炭素原子を有するアリルポリエーテルと反応させることにより、式

(III)

☆水素原子または1～約12個の炭素原子を有する炭化水素基であり、 $n$ は約5～約20の値を有し、かつ $p$ は0または1の値を有する)によって表わされるオキシアルキレンシロキシ単位であり、そして $y$ は1～約29の値を有する]によって表わされる化合物を生成させ、次いで(c)式(III)の化合物を前記 $\alpha$ オレフィンの第2分量と反応させることにより、式

(IV)

20個の炭素原子を有するアルキレン基であり、R'は水素原子または1～約12個の炭素原子を有する炭化水素基であり、 $n$ は約5～約20の値を有し、かつ $p$ は0または1の値を有する)によって表わされるオキシアルキレンシロキシ単位であり、 $x$ は1～約29の値を有し、 $y$ は1～約29の値を有し、そして $x+y$ は約2～約30の値を有する。

【0014】Mはヒドロシロキシ末端停止単位である。一般的に述べれば、Mは式(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>R'SiO<sub>1/2</sub>

(式中、R'は1～30個の炭素原子を有するアルキル基である)によって表わされる。末端停止単位M中のR'は低級アルキル基であることが好ましい。さもないと、R'はD'部分のR'基を生成させるために使用されたオレフィンから誘導されたアルキル基であってもよいし、あるいは水素化ケイ素基を含有するポリシロキサンがジメチルヒドロシロキシ単位で末端停止されている場合においてR'基を生成させるために使用されたポリエーテルから誘導されたR'基であってもよい。とは言え、R'がメチル基であるようなトリメチルシロキシ単位で末端停止されたポリシロキサン出発原料を使用することが好ましい。

【0015】D'は一般式(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>R'SiO<sub>1/2</sub>(式中、R'は6～30個の炭素原子を有するアルキル基である)によって表わされるアルキルシロキシ単位である。なお、R'が8～18個の炭素原子を有するアルキル基であることが好ましく、またR'がデシル基

\* マルション中においてそれが激しい加水分解条件に暴露されることはないとは言え、 $p$  は 1 であることが好ましい。そうすれば、加水分解可能な炭素-酸素-ケイ素結合を用いてポリオキシアルキレンエーテル残基をポリシロキサンに結合することが回避されるわけである。

【0018】R<sup>1</sup> はポリオキシアルキレンエーテルの末端基である。R<sup>1</sup> の種類は重要でないのであって、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、アセチル基などから選ぶことができる。なお、R<sup>1</sup> は水素原子であることが好ましい。特に好適なオキシアルキレンシロキシ単位D'' は、R<sup>1</sup> の平均分子量が約300～約800の範囲内にあるようなメチルポリエトキシシロキシ単位である。

【0019】本発明の共重合体においては、 $x$ および $y$ がそれぞれ独立に1〜約29の値を有すると共に、 $x+y$ が約2〜約30の値を有することが必要である。好ましくは、 $x$ および $y$ はそれぞれ独立に1〜約20の値を有し、かつ $x+y$ は約15〜約25の値を有する。最も好ましくは、 $x$ は16に等しく、かつ $y$ は4に等しい。

0 【0020】本発明はまた、本発明のシリコーン−ポリエーテル／アルキル共重合体の新規な製造方法をも提供する。かかる新規な方法は、(a) 式

(I)

※動体を、約6～約30個の炭素原子を有する $\alpha$ オレフィンの第1分量と反応させることにより、式

(II)

★てfは約1～約29の値を有する]によって表わされる  
0 化合物を生成させ、(b) 式(II)の化合物を、2～約12  
個の炭素原子を有するアリルポリエーテルと反応させる  
ことにより、式

(III)

☆水素原子または1〜約12個の炭素原子を有する炭化水素基であり、nは約5〜約20の値を有し、かつpは0または1の値を有する)によって表わされるオキシアルキレンシロキシ単位であり、そしてyは1〜約29の値を有する]によって表わされる化合物を生成させ、次いで(c)式(III)の化合物を前記αオレフィンの第2分量と反応させることにより、式

(IV)

ルシロキサンを、6~30個の炭素原子を有する $\alpha$ オレフィン（たとえば、1-オクテン、1-デセン、1-オクタデセンまたは1-ドデセン）の第1分量と反応させ、次いで末端にオレフィン基を有するポリオキシアルキレン（たとえばポリオキシエチレン）と反応させ、次いで $\alpha$ オレフィンの第2分量と反応させることから成っている。これらの反応はいずれも、有効量の白金含有触媒〔たとえば、塩化白金酸（ $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ）〕の存在下で実施される。この方法においては、

【0021】かかるシリコーン-ポリエーテル/アルキル共重合体の製造方法は、一般的に述べれば、末端および（または）鎖中にケイ素結合水素原子を含有するメチ

$\alpha$ オレフィンの第1分量、末端にオレフィン基を有するポリオキシアルキレン、および $\alpha$ オレフィンの第2分量がケイ素結合水素原子を含有するメチルシロキサンと（記載の順序で）順次に反応せられる。なお、この方法に従って製造されたシリコーン-ポリエーテル/アルキル共重合体は少量の $\alpha$ オレフィンおよび（または）末端にオレフィン基を有するポリオキシアルキレンを未反応状態で含有する可能性があることを理解すべきである。

【0022】本発明の共重合反応を実施するためには、当業界において公知である任意の触媒を使用することができる。かかる触媒は、たとえば、ラモロー(Lamoreaux)の米国特許第3220972号明細書をはじめとする文献中に記載されている。中でも、白金を主体とする触媒が好適である。なお、触媒はヒドロシリコーン出発原料の重量を基準として約0.05~0.5重量%の量で使用する事が好ましい。

【0023】好適な実施の態様に従えば、 $\alpha$ オレフィンの第1および第2の分量は同じ $\alpha$ オレフィンの実質的に同じ等量の分量である。最も好ましくは、 $\alpha$ オレフィンは1-デセンであり、またアシルポリエーテルはアシル基で開始されかつヒドロキシル基で末端停止された平均分子量550の総エチレンオキシドポリエーテルである。

【0024】本発明のシリコーン-ポリエーテル/アルキル共重合体は、本発明の新規なW/O型エマルジョンを製造するための乳化剤として使用することができる。本発明の新規なW/O型エマルジョンは、一般的に述べれば、(A) 約10~約50重量部の油相、(B) 約40~約80重量部の不連続相、および(C) 本発明のシリコーン-ポリエーテル/アルキル共重合体から成る約1~約15重量部の乳化剤の諸成分から成っている。

【0025】本発明のW/O型エマルジョンの成分(A)を成す油相は、パラフィン系炭化水素液体、鉱油およびペトロラタムのごとき各種の皮膚軟化剤から成り得る。これらの皮膚軟化剤は化学および重合体業界において公知であって、商業的に入手することができる。かかる油相はまた、平均単位式 $(CH_2)_aSiO_{(4-a)/2}$ （式中、 $a$ は2~3の平均値を有する）によって表わされるメチルシロキサン流動体から選ばれかつ250℃より低い標準沸点を有する揮発性液体から成っていてもよい。好適なシロキサン単位は、 $(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 単位、 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 単位、 $CH_3SiO_{3/2}$ 単位および $SiO_{2/2}$ 単位から成る群より選ばれる。なお、かかる揮発性のメチルシロキサン流動体はジメチルシロキサン単位から主として成り、かつ所望に応じてトリメチルシロキサン単位を含有することが好ましい。揮発性液体として特に有用なものは、一般式 $[(CH_3)_bSiO]_n$ （式中、 $b$ は3~6の整数である）によって表わされる環状シロキサン、一般式 $(CH_3)_bSiO$

$[(CH_3)_bSiO]_n$ 、 $Si(CH_3)_3$ 、（式中、 $b$ は0~4の整数である）によって表わされる線状シロキサンおよびそれらの混合物である。とりわけ好適なメチルシロキサン流動体は、四量体（ $b=4$ または5）を主成分とする上記環状シロキサンの混合物である。

【0026】本発明のW/O型エマルジョンの成分(B)は不連続相である。かかる不連続相は水から成ることが最も好ましい。とは言え、不連続相が水以外の液体媒質から成ることも可能である。その他の適当な液体媒質としては、アルコール（たとえば、メタノール、エタノール、フェノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、それら分量エーテルおよびそれら分量エステル）、アミド（たとえば、ホルムアミド、アセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミドおよび尿素）やニトリル（たとえば、アセトニトリル）やアミンおよびそれらの塩のごとき窒素化合物、酸（たとえば、ギ酸、酢酸、安息香酸、ステアリン酸およびエチレンジアミン四酢酸）並びにエーテル（たとえば、フラン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、およびトリエチレングリコールジエチルエーテルのごとき重合体）をはじめとする有機化合物が挙げられる。なお、上記のごとき有機化合物同士の混合物および上記のごとき有機化合物と水との混合物も本発明において使用することができる。

【0027】水性相が水および（または）エタノールから成るような本発明のエマルジョンは特に有用である。経済性、安全性および環境保護の観点から見た場合、O/W型エマルジョンと同じく、W/O型エマルジョンは効能ある成分の製造、貯蔵、輸送および使用手段として望ましいものである。その上、水溶液またはエタノール溶液から調製されたエマルジョンは化粧品としても有用である。

【0028】更にまた、水性相は少量の添加剤（たとえば電解質）を含有することもできる。好ましくは、約0.5~約5重量部の塩化ナトリウムが使用される。本発明のエマルジョンはまた、最終用途に応じて該エマルジョンに所望の特性を付与するため、広範囲の効能ある添加剤(D)を含有することもできる。適当な添加剤としては、制汗剤、湿潤剤、防虫剤、着臭剤、防臭剤、皮膚軟化剤、防腐剤、日焼け止め剤、消浄剤、適当な医薬品、顔料、殺生物剤およびそれらの混合物が挙げられる。

【0029】好適な添加剤は、二酸化チタン、UVA日焼け止め剤およびUVB日焼け止め剤のごとき日焼け止め剤である。かかる日焼け止め剤は当業界において公知であって、商業的に入手することができる。日焼け止め剤の種類および使用量は、好ましくは10以上、そして最も好ましくは少なくとも約15の太陽光線防護係数(SPF)を与えるのに十分なものでなければならな



い。

【0030】また、制汗剤も好適な添加剤である。かかる制汗剤は水溶性の収斂剤から成ることが好ましい。公知の収斂剤はアルミニウム、ハフニウムおよびジルコニウムの塩であって、それらの実例としてはハロゲン化水酸化ジルコニル、塩化ジルコニウムアルミニウム、乳酸ジルコニウムアルミニウム、塩基性ハロゲン化アルミニウム（たとえば、 $Al(OH)_3$ 、 $AlCl_3$ ）、臭化アルミニウム並びにそれらの水、アルコールおよびグリシン錯体が挙げられる。

【0031】収斂剤の使用量は重要ではないのであって、広範囲にわたって変化し得る。とは言え、特定の実際の制限が存在する。一方においては、有効な制汗剤組成物は発汗の低減をもたらすのに十分なだけの収斂剤を含有する必要がある（ただし、それより少ない収斂剤を含有する組成物は化粧品としては有用である）。実際には、制汗剤組成物は約15～30重量部の収斂剤を含有することが好ましい。他方においては、自明の経済的な理由から、有用性を失うことなしに制汗剤組成物中の水の量をできるだけ多くすることが望ましい。使用する収斂剤の種類に応じ、水性相中における収斂剤の濃度は水3重量部に対し収斂剤1重量部の濃度から収斂剤の飽和濃度にまでわたって変化し得る。

【0032】本発明のエマルションは追加の処理を施すことなしにローション剤として使用するのに適しているが、かかるローション剤は回転塗布式の制汗剤組成物として分配されかつ包装されることが好ましい。とは言え、公知の佐剤を用いて本発明のエマルションからゲル剤、エアゾル剤および噴霧剤を調製することもできる。たとえば、アルコールを用いてゲル剤を調製することができるし、また溶剤を用いて粘度を25℃で100センチポアズ未満に低下させることによってエアゾル剤や噴霧剤を調製することができる。

【0033】本発明のエマルションは、適当な比率の諸成分を任意の順序で混合することによって製造することができる。本発明のエマルションは乳化剤(C)を用いて水性相(B)を揮発性液体(A)中に乳化したものとして記載されているが、かかるエマルションを製造するためには、先ず水性相(B)を調製し、次いで揮発性液体(A)および乳化剤(C)から成る油相を調製し、その後水性相と油相とを混合すればよい。かかる混合は標準的な乳化方法に従って行えばよい。所望に応じ、得られたエマルションを更に均質化することができる。なお、かかるエマルションに第2の常用乳化剤を添加することも可能である。

【0034】添加剤(D)は、当業者にとって公知のごとく、その種類に応じて（収斂剤の場合のように）水性相または（日焼け止め剤の場合のように）油相に添加される。本発明のエマルション中に存在し得る成分(A)および(B)の量は広範囲にわたって変化し得るが、一般に

は両者の合計量が成分(A)～(C)の全重量を基準として約99.5～約91重量%の範囲内にある。

【0035】更にまた、本発明のエマルションは制汗剤スティックのごとき固形組成物として処方することも可能である。かかる固形のエマルションは、一般に有機ろうの添加によって調製される。適当な有機ろうとしては、鉱物ろう（たとえば、パラフィンなど）、植物ろう（たとえば、カルナバろう、亜麻ろう、カンデリラろうなど）および動物ろう（たとえば、蜜ろう）が挙げられる。化学的に見れば、これらのろうは直鎖または枝分れ炭化水素、高分子量の脂肪酸、高分子量のアルコールあるいは高分子量の脂肪酸エステルである。ろうの特徴は、それらの融点の直ぐ上方において低い粘度を有することである。本発明において使用するためには、かかるろうは約40～65℃の範囲内の融点を有する必要がある。かかる融点は適正な塗布速度をもたらすと共に、周囲条件下で保存した場合において融解を防止するために役立つ。スティック組成物の硬さを調節するため、有機ろうはろう混合物から成ることが好ましい。すなわち、好適な有機ろうはヒドロキシステアリン酸メチルのごときろう状エステルとステアリルアルコールのごとき固形アルカノールとの混合物である。かかるろう混合物を使用する場合、有機ろうは10～50重量%の固形アルカノールおよび50～90重量%のろう状エステルを含有すればよい。硬さはまた、スティック組成物中における有機ろうの比率によっても顕著な影響を受ける。この場合、連続した油相は約25～40重量%の有機ろうを含有することが好ましい。

【0036】上記のごとき制汗剤スティック組成物は、当業界において公知の方法によって容易に製造することができる。詳しく述べれば、メチルシロキサン流動体、有機ろうおよび本発明の乳化剤の全てが液状になるまで加熱され、次いで混合される。一般に、これらの成分は約40～70℃で液化する。次いで、有効成分を含有する水溶液が加温され、そして公知のごとくにして熔融状態の油相中に乳化される。温かい乳濁液が凝固点にできるだけ近い温度下で型の内部に注入され、そして放冷される。本発明の乳化剤を含有する固形のスティック組成物は、従来のものに比べて安定性の向上を示し、より乾いた感触を与え、かつ他の界面活性剤の添加を必要としない。とは言え、所望ならば他の界面活性剤を使用することもできる。

【0037】本発明のエマルションはまた、化粧品業界において常用されている少量の随意成分を含有することができる。かかる成分の実例としては、着色剤、香料、粘度調整剤（たとえば、連続相用の溶剤または増粘剤）および不揮発性オルガノポリシロキサン（たとえば、25℃で10～10000センチポアズの粘度を有するジメチルポリシロキサン）が挙げられる。制汗剤スティックの場合には、タルクを添加することが好ましい。これ

らの添加剤は、個々の使用者の要求に応じた使用量で添加すればよい。

【0038】本発明を一層詳しく説明するため、以下に幾つかの実施例を示す。これらの実施例は、本発明の範囲を制限するものと解すべきでない。

【0039】

【実施例1】3リットルのポット内に、平均構造式MD<sub>1.0</sub>Mを有するヒドロシロキサン235gおよびトリエン385gを装入した。この混合物を共沸させて乾燥した。100℃において、0.4gの白金触媒（白金含量3%の塩化白金酸、米国特許第3220972号明細書参照）を添加した。これに193gの1-デセン（全量の1/2）を添加することにより、温度を100～120℃に調節した。

【0040】1-デセンの添加後、混合物を70℃未満に冷却した。次いで、冷却後の混合物に10gの0.2Mの酢酸ナトリウム緩衝液を添加した。その後、混合物を再び90～100℃に加熱した。100℃において、トルエンとアリルポリエーテル（アリル基で開始されかつヒドロキシル基で末端停止された平均分子量550の総エチレンオキシドポリエーテル）との50/50混合物879gを1時間にわたって添加した。

【0041】アリルポリエーテル添加の終了後、更に193gの1-デセンを添加することによって反応を完了させた。反応生成物全体に対し、10mmの窒素圧の下で130℃のポット温度に達するまでストリップングを施した。その後、ジョンズ・マンビル(Johns Manville)社製のセライト(Celite)545ケイソウ土によって反応生成物を濾過した。

【0042】

【実施例2】実施例1において得られた乳化剤を用いてW/O型エマルジョンを調製した。先ず最初に、重質鉱油17.0重量部、SF-1202〔ゼネラル・エレクトリック・カンパニー(General Electric Company)製のシクロメチルシロキサン流動体〕3.0重量部および実施例1の乳化剤2.0重量部を混合することによって油相を調製した。

【0043】他方、プロピレングリコール3.0重量部、塩化ナトリウム1.0重量部および水74.0重量部を混合することによって水性相を調製した。次いで、高剪断側壁の攪拌を行いながら油相を水性相に添加した。安定性を向上させるため、生じた乳濁液をギフォード・ウッド(Gifford-Wood)ホモジナイザーによって処理した。こうして得られたエマルジョンは、安定性試験（すなわち、40℃で60日間の保存および4回の凍結/融解サイクル）に合格した。

【0044】

【実施例3】油相および水性相を変更した点を別にすれば、実施例2の場合と同様にしてエマルジョンを調製した。この場合、油相は軽質鉱油9.0重量部、ミリスチ

ン酸イソプロピル6.0重量部、ベトロータム3.0重量部および実施例1の乳化剤2.5重量部から成っていた。他方、水性相はグリセリン5.0重量部、塩化ナトリウム1.0重量部および水73.5重量部から成っていた。

【0045】こうして得られたエマルジョンは、40℃で60日間の保存および4回の凍結/融解サイクルから成る安定性試験に合格した。

【0046】

【実施例4】実施例1において得られた乳化剤を用いてW/O型の日焼け止めエマルジョンを調製した。かかるエマルジョンは実施例2の場合と同様にして調製した。この場合、油相はp-メトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル(UVB日焼け止め剤)7.5重量部、o-アミノ安息香酸メンチル(UVA日焼け止め剤)5.0重量部、ミリスチン酸イソプロピル(皮膚軟化剤)3.0重量部、鉱油(55-70SUS、皮膚軟化剤)4.0重量部、SF-1202(ゼネラル・エレクトリック・カンパニー製のシクロメチルシロキサン流動体、皮膚軟化剤)5.0重量部および実施例1の乳化剤2.0重量部から成っていた。

【0047】他方、水性相はグリセリン(湿潤剤)3.5重量部、塩化ナトリウム(電解質)1.0重量部および水(希釈剤)69.0重量部から成っていた。こうして得られたエマルジョンは、40℃で60日間の保存から成る安定性試験に合格した。かかるエマルジョンはまた、4回の凍結/融解サイクルから成る安定性試験にも合格した。

【0048】

【実施例5】実施例4の手順を繰返すことによって別種のW/O型日焼け止めエマルジョンを調製した。この場合、油相はp-メトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル(UVB日焼け止め剤)7.5重量部、o-アミノ安息香酸メンチル(UVA日焼け止め剤)5.0重量部、ミリスチン酸イソプロピル(皮膚軟化剤)3.0重量部、鉱油(55-70SUS、皮膚軟化剤)4.0重量部、SF-1202(ゼネラル・エレクトリック・カンパニー製のシクロメチルシロキサン流動体、皮膚軟化剤)7.0重量部および実施例1の乳化剤2.5重量部から成っていた。

【0049】他方、水性相はグリセリン(湿潤剤)3.0重量部、塩化ナトリウム(電解質)1.5重量部および水(希釈剤)66.5重量部から成っていた。こうして得られたエマルジョンは、40℃で60日間の保存から成る安定性試験に合格した。かかるエマルジョンはまた、4回の凍結/融解サイクルから成る安定性試験にも合格した。太陽光線防護製品に関する標準的なSPF測定法に従って6人の被験者について試験したところ、この日焼け止めエマルジョンの静的SPFは9.8であった。

【0050】

【実施例6】実施例4の手順に従い、異なる処方<sup>a</sup>のW/O型日焼け止めエマルジョンを調製した。この場合、油相はp-メトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル(UVB日焼け止め剤)7.5重量部、二酸化チタン(UVA/UVB日焼け止め剤)5.0重量部、バロミチン酸イソプロピル(皮膚軟化剤)4.0重量部、鉱油(55-70SUS、皮膚軟化剤)5.0重量部、SF-1202(ゼネラル・エレクトリック・カンパニー製のシクロメチルシロキサン流動体、皮膚軟化剤)5.0重量部および実施例1の乳化剤2.0重量部から成っていた。

【0051】他方、水性相はプロピレングリコール(湿\*

表 1

成 分	実施例7	実施例8	機 能
(油相)			
P-メトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル	7.5	7.5	UVB日焼け止め剤
2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン	3.0	3.0	UVA/UVB日焼け止め剤
ミリスチン酸イソプロピル	6.0	7.0	皮膚軟化剤
鉱油(55-70SUS)	6.0	6.0	皮膚軟化剤
SF-1202 <sup>a</sup>	2.0	3.0	皮膚軟化剤
ガネックスV-220 <sup>b</sup>	-	2.0	皮膜形成剤
二酸化チタン	-	3.0	UVA/UVB日焼け止め剤
乳化剤 <sup>c</sup>	2.5	2.5	乳化剤
(水性相)			
プロピレングリコール	3.0	3.0	湿潤剤
塩化ナトリウム	1.5	1.5	電解質
水	68.5	61.5	希釈剤

a = ゼネラル・エレクトリック・カンパニー製のシクロメチルシロキサン流動体

b = GAFコーポレーション(GAF Corporation)製のVP/エイコセン共重合体

c = 実施例1の共重合体乳化剤。

実施例7および8のエマルジョンはいずれも、40℃で60日間の保存から成る安定性試験に合格した。太陽光線防護製品に関する標準的なSPF測定法に従って実施例7のエマルジョンを6人の被験者について試験したところ、その静的SPFは15.3であった。

【0054】

【実施例9】実施例4の手順に従い、異なる処方<sup>a</sup>のW/O型日焼け止めエマルジョンを調製した。この場合、油相はp-メトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル(UVB日焼け止め剤)7.5重量部、サリチル酸2-エチルヘキシル(UVB日焼け止め剤)4.0重量部、2-ヒド

\* 潤剤) 3.0重量部、塩化ナトリウム(電解質) 1.0重量部および水(希釈剤) 67.5重量部から成っていた。こうして得られたエマルジョンは、40℃で60日間の保存から成る安定性試験に合格した。かかるエマルジョンはまた、4回の凍結/融解サイクルから成る安定性試験にも合格した。

【0052】

【実施例7および8】実施例4の手順に従って2種のW/O型日焼け止めエマルジョンを調製した。これら2種のエマルジョンに関する組成データを下記表1に示す。

【0053】

【表1】

ロキシ-4-メトキシベンゾフェノン(UVA/UVB日焼け止め剤)2.0重量部、プロピオン酸ミリスチル(皮膚軟化剤)8.0重量部、SF-1202(ゼネラル・エレクトリック・カンパニー製のシクロメチルシロキサン流動体、皮膚軟化剤)7.0重量部および実施例1の乳化剤2.5重量部から成っていた。

【0055】他方、水性相はプロピレングリコール(湿潤剤)3.0重量部、塩化ナトリウム(電解質)1.5重量部および水(希釈剤)64.5重量部から成っていた。こうして得られたエマルジョンは40℃で60日間の保存から成る安定性試験に合格し、また4回の凍結/融解サイクルから成る安定性試験にも合格した。上記の詳細に基づけば、本発明に関して多数の変更態様が可能であることは当業者にとって自明であろう。かかる自明の変更態様の全てが本発明の範囲内に含まれることを理解すべきである。